

Japanese Patent Publication (B2)

Publication Number: 58-045401 B2

Date of Publication: 08.10.1983

Number of Claims: 5

Int. Cl: A61K 7/13

Title of Invention: HAIRDYE

Application Number: 52-043935

Date of Filing: 16.04.1977

Publication Number: 53-130443 A

Date of Publication: 14.11.1978

Applicant: SHISEIDO CO., LTD.

Inventor(s): Sanae KUBO

Yoshimori FUJINUMA

Okihiko SAKAMOTO

Tatsuya OZAWA

Junichi YAMADA

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭58-45401

⑤ Int.Cl.³

A 61 K 7/13

識別記号

庁内整理番号

8115-4C

②④④ 公告 昭和58年(1983)10月8日

発明の数 1

(全11頁)

1

2

⑤④ 染毛剤

②① 特 願 昭52-43935

②② 出 願 昭52(1977)4月16日

⑥⑤ 公 開 昭53-130443

④③ 昭53(1978)11月14日

⑦② 発 明 者 久保 早苗
相模原市古淵3133番地7

⑦② 発 明 者 藤沼 好守
横浜市緑区八朔町1502番地82

⑦② 発 明 者 阪本 興彦
横浜市新羽町338番地 資生堂新
羽花椿寮内

⑦② 発 明 者 尾沢 達也
横浜市戸塚区舞岡町2483番地71

⑦② 発 明 者 山田 純一
鎌倉市西鎌倉4丁目7番地14

⑦① 出 願 人 株式会社資生堂
東京都中央区銀座7丁目5番5号

⑦④ 代 理 人 弁理士 田所 昭男

⑤⑦ 特許請求の範囲

1 亜硫酸塩又は亜硫酸水素塩又はそれらに効果促進物質として、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -メチル- γ -ブチロラクトン及びその誘導体の1種又は2種以上を含有する前処理剤と、鉄又は銅の水溶性塩を含有する金属塩液と、ピロカテコール、 β -(3・4-ジヒドロキシフェニル)アラニン(ドーパ)、ドーパミン、6-ヒドロキシドーパミン、5・6-ジヒドロキシインドール-2-カルボン酸メチル、1-(3・4-ジヒドロキシフェニル)-2-アミノエタノール、1-(3・4-ジヒドロキシフェニル)-2-(メチルアミノ)エタノール、ホモカテコール、P-tert-ブチルカテコール、3-

4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、2・3-ジヒドロキシ安息香酸、3・4-ジヒドロキシ安息香酸、カフエイン酸、ピロガロール、没食子酸、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸イソプロピル、2・4・5-トリヒドロキシトルエン、1・2-ジヒドロキシナフタレン、2・3-ジヒドロキシナフタレン、ブルプロガリンの群より選ばれる0-ジヒドロキシ化合物、又はモノヒドロキシ化合物である5-ヒドロキシインドールより選ばれる1種又は2種以上の分子量110~220の範囲内にあるヒドロキシ化合物を含有する前駆物質溶液と、過酸化水素を含有する酸化剤液との四液からなる染毛剤。

2 前処理剤、金属塩液、前駆物質溶液及び酸化剤液の四液を混合したときのPH値が3~6となるように調製されている特許請求の範囲第1項記載の染毛剤。

3 前処理剤、金属塩液、前駆物質溶液及び酸化剤液の四液を混合したときにヒドロキシ化合物の濃度が0.05~0.2モル/ℓとなるように調製されている特許請求の範囲第1項ないし第2項のいずれかに記載の染毛剤。

4 前処理剤、金属塩液、前駆物質溶液及び酸化剤液の四液を混合したときに過酸化水素が全量中の0.5~3.0重量%となるように調製されている特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の染毛剤。

5 前処理剤、金属塩液、前駆物質溶液及び酸化剤液の四液を混合したときに鉄塩又は銅塩の濃度が0.01~1.0モル/ℓとなるように調製されている特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の染毛剤。

発明の詳細な説明

本発明は、毛髪に対してメラニン前駆物質又はその類似物質を利用し、それに安全性の高い金属の水溶性塩を作用させて、無臭下にしかも皮膚に近いpHという緩和な条件下で染着させる安全性

の高い永久性染毛剤にかかわるものであり、従来、この種の試みをしたものに比べ、すぐれた黒色系の染毛剤を得ようとするものである。

現在、永久性染毛の基本技術となつて繁用されているものは、パラフェニレンジアミン等の芳香族アミン及びその誘導体を主体とするアゾ染料をアルカリ存在下に過酸化水素を作用させて酸化重合を行い、毛髪ケラチン内に浸透沈着させるものである。

しかるに、この種の染毛剤の主体となつているパラフェニレンジアミン系の酸化型染毛剤には、アレルギー性反応を伴う危険性のあることは周知であるし、又施術条件もアルカリ下になされるために1次刺激性も危惧される。過去にこの問題点を解決する目的で天然メラニン前駆物質として、例えば、チロシン、 β -(3・4-ジヒドロキシフェニル)アラニン(ドーパ)等を利用した染毛が試みられたが、十分強固な染着を得るための条件が見出せず成功するに至っていない。

本発明者らは、これらメラニン前駆物質を利用して天然性の染毛を行う研究を進めており、先にはシスチン結合破壊剤としてジチオスレイトールジチオエリスレイトール等の親水性の強い物質を用いると、前処理後の水洗性が良く、後のメラニン生成反応を進め、酵素反応を阻害することなく良好な染着性が得られることを見出し、更にこの反応系に、チロシンやドーパに加えて、5-ヒドロキシインドールや、5・6-ジヒドロキシインドール-2-カルボン酸メチルなどを効果促進剤として加え、チロシナーゼ及び／又は過硫酸塩を酸化過程に用いて染毛剤が得られることを見出し、特許出願した。(特開昭50-88240)

其後、本発明者らは、更に染着力を向上させるために、メラニン前駆物質又はその類似物質を用いて染毛することを試みて来た結果、亜硫酸塩又は亜硫酸水素塩又はそれらに効果促進物質として、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン及び β -メチル- γ -ブチロラクトン、又はその誘導体の1種又は2種以上を配合したことを特徴とする前処理剤により予め毛髪を処理し、メラニン前駆物質又はその類似物質であるピロカテコール、 β -(3・4-ジヒドロキシフェニル)ア

ラニン(ドーパ)、ドーパミン、6-ヒドロキシドーパミン、5・6-ジヒドロキシインドール-2-カルボン酸メチル、1-(3・4-ジヒドロキシフェニル)-2-アミノエタノール、1-(3・4-ジヒドロキシフェニル)-2-(メチルアミノ)エタノール、ホモカテコール、*p*-tert-ブチルカテコール、3・4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、2・3-ジヒドロキシ安息香酸、3・4-ジヒドロキシ安息香酸、カフエイン酸、ピロガロール、没食子酸、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸イソプロピル、2・4・5-トリヒドロキシトルエン、1・2-ジヒドロキシナフタレン、2・3-ジヒドロキシナフタレン、ブルプロガリンの群より選ばれる0-ジヒドロキシ化合物又はモノヒドロキシ化合物である5-ヒドロキシインドールを基質にして、鉄又は銅の水溶性塩の存在下に過酸化水素水を作用させることにより、極めて緩和な条件で黒色系(黒色又は黒色に近い色調)に染毛出来ることを見出した。

これら前駆物質中、たとえばピロカテコールは通常の酸化染毛剤の領域では、モディファイヤー(修正剤)と呼称されるものに属し、この種の染毛剤に於ける色調の色調変化の目的で用いられ、黒色への染毛は不可能であることは表-1、第1図および第2図(附1)に明らかである。

この種の染毛技術に関連すると考えられるものに、タンニン酸等に鉄塩を作用させて行うものがあるが、多くはメルカプタン等でアルカリ性条件下で予め毛髪を処理して染毛するため不快臭を伴うものであるし、仕上がった毛髪の風合も必ずしも満足出来るものではない。本発明になる染毛剤は仕上がりが自然な黒色系(黒色又は黒色に近い色調)を呈するし、毛髪に対しても好ましい風合を与えるものである。

染毛するにあたっては、予め前述の亜硫酸塩又は亜硫酸水素塩又は、それに前述の助剤物質としてエチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、 γ -ブチロラクトン、 β -メチル- γ -ブチロラクトン及びその誘導体の1種又は2種以上から選ばれる化合物を配合した前処理剤で毛髪を予め処理して、水溶性の銅塩又は鉄塩を0.01～1.0モル(液)、好ましくは0.05～0.2モル(液)で処理して金属塩を充分、毛髪内に吸着浸

透させておき、毛髪外に付着している金属塩は除去しておくことが、引続いて塗布する色素前駆物質と金属塩とによる効率の良い色素生成条件である。この際に、過酸化水素の濃度は0.5～3%が適当である。

このようにして本発明になる染毛剤は、ほぼ皮膚のpHで施術ができるため安全性が高く、しかも堅牢性の高い永久性の染着が得られる。

次に本発明によつて得られた染毛剤の評価結果を記す。

- (1) 2 gr の一定条件で洗浄乾燥した毛髪試料に示した処方方の10 gr を染毛前処理剤として、30℃10分間処理後水洗し、拭きとる。

〔前処理液〕

アンモニウムバイサルファイト (70%)水溶液	15.0%	15
エチレンカーボネイト	15.0	
プロピレンカーボネイト	10.0	
エチルアルコール	15.0	20
精製水	45.0	
計	100.0%	
	pH = 6.5	25

- (2) 次に処理した毛髪に10 gr の各0.2モル(液)の銅塩又は鉄塩水溶液(pH = 4～6)に浸漬し、30℃、10分間処理を行い、軽く拭きとる。

- (3) その毛髪に、次に記した前駆物質溶液(pH = 3.5～5.0)10 gr を毛髪に均一に塗布し、30℃、10分間浸漬して染色させる。

〔前駆物質溶液〕

前駆物質(0.1モル(液) 相当量)	1.0～2.2%	35
エチルアルコール	20.0	
過酸化水素水(30%)	3.33	
精製水	74.47～75.67	
計	100.00%	40

染色後、通常の方法でシャンプー、リンスし乾燥する。

- (4) 染色毛は、パネル5名により染着濃度、色調

につき視感評価を行つた(表-1)。更に、分光光度計(日立607カラーアナライザー)により測色を行い、ハンターの(L、a、b、c、)への変換を行い、その染色毛の明るさ(L値)(第1図)、及び(a、b)平面に於ける色相、彩度(a、b、c値)(第2図)を評価した。

即ち、表-1、第1図によれば、銅および鉄から選ばれる金属塩を用いた我々の発明になるカテコールによる新規染毛剤(№5、6)は単にカテコールに対してアンモニアルカリ下に酸化重合させる従来技術による染毛(№1)や、全く前処理を行なわずに行つた場合(№2、3、)及び過酸化水素水を作作用せずに行つた場合(№4)に比較して優れた染着性を示していることが解る。又カテコールを含む0-ジヒドロキシ化合物(分子量110～220)(№5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、および18)および№19の5-ヒドロキシインドールも同様に優れた染着性を示していることが解る。№7、8および9はL値のみの判断では、若干染着性が劣る様に思われるが、彩度Cは低く、視感的には充分黒色或いは黒色に近い染着性を与えるものである。

一方、我々の発明の対象から外されるm-ジヒドロキシベンゼン(№20、21)や、一方の水酸基がメトキシ化された化合物(№22)は、L値及び彩度ともに値が大きく染着性が劣っていることが解る。

次に実施例によつて本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

(1) 前処理液

亜硫酸水素アンモニウム溶液 (70%)	15.0%	
イミダゾール系両性界面活性剤	15.0	
ラウリン酸ジエタノールアミド	1.5	
エチルアルコール	10.0	
エチレンカーボネイト	15.0	
精製水	43.5	
計	100.0%	

(2) 金属塩液

酢酸第2銅	3.0%	精製水	5.0%
ヒドロキシエチルセルロース	1.0	計	100.0%
ラウリルアルコールエチレンオキシド(15モル)付加体	5.0	(2) 金属塩溶液	
精製水	91.0	5 硫酸第1鉄	4.0%
計	100.0%	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体	10.0
(3) 前駆物質溶液		オレイルアルコール・エチレンオキシド(20モル)付加体	2.0
ピロカテコール	2.5%	10 精製水	84.0
L-アスコルビン酸	0.1	計	100.0%
カルボキシメチルセルロース	0.2	(3) 前駆物質溶液	
オレイルアルコールエチレンオキシド(6モル)付加体	5.0	15 ピロカテコール	2.0%
エチルアルコール	3.0	L-アスコルビン酸	0.2
プロピレングリコール	3.0	エチルアルコール	3.0
保存剤	適量	ポリエチレンオキシド	1.0
精製水	86.2	20 グリセリン	1.0
計	100.0%	精製水	92.8
(4) 酸化剤液		計	100.0%
過酸化水素水(30%)	18.0%	25 (4) 酸化剤液	
安定剤	適量	過酸化水素水(30%)	18.0%
精製水	82.0	安定化剤	適量
計	100.0%	精製水	82.0
まず毛髪を前処理液(1)80grで10分間処理した後、水洗いする。次に金属塩液(2)80grを毛髪に塗布して10分間静置後、過剰の液を軽く拭きとる。	30	計	100.0%
その後、前駆物質溶液(3):酸化剤液(4)を4:1の比率で混和した液80grを毛髪全体に塗布した後、15分間放置することによつて黒色の永久性染毛を得る。	35	まず、毛髪を前処理液(1)80grで10分間処理した後、水洗する。次に金属塩液(2)80grを毛髪に塗擦して10分間静置後、過剰の液を軽く拭きとる。その後、前駆物質溶液(3):酸化剤液(4)を4:1の比率で混和した液80grを毛髪全体に塗布した後15分間放置することによつて黒色の永久性染毛を得る。	

実施例 2

(1) 前処理液

亜硫酸水素アンモニウム水溶液(20%)	20%
γ-ブチロラクトン	20
イミダゾール系両性界面活性剤	10

実施例 3

(1) 前処理液

亜硫酸水素アンモニウム水溶液(70%)	15%
エチレンカーボネイト	10

10

0.1

5.0%

0.0%

4.0%

0.0

2.0

4.0

0.0%

2.0%

0.2

3.0

1.0

1.0

2.8

0.0%

8.0%

適量

2.0

0.0%

分間処

gr を

を軽く

剤液(4)

髪全体

て黒色

1.5%

1.0

プロピレンカーボネイト

1.0%

イソプロピルアルコール

1.0

ポリオキシエチレン

2

精製水

5.3

5

計 100%

(2) 金属塩溶液

硫酸第1鉄

2.2%

10

L-アスコルビン酸

0.1

オレイルアルコールエチレンオキ
シド(10モル)付加体

5.0

精製水

92.7

計 100.0%

(2) 金属塩溶液

酢酸第2銅

2.0%

ポリオキシエチレンポリオキシブ
ロピレン共重合体

2.0

ラウリルアルコールポリオキシエ
チレン(6モル)付加体

3.0

精製水

95.0

計 100.0%

(3) 前駆物質溶液

ピロカテコール

1.2%

DL-ドーパ

0.8

20

L-アスコルビン酸

0.2

ヒドロキシエチルセルローズ

0.2

イソステアリルアルコールエチレ
ンオキシド(10モル)付加体

4.0

精製水

93.6

計 100.0%

(3) 前駆物質溶液

ピロカテコール

1.0%

5-ヒドロキシインドール

0.5

5-6-ジヒドロキシインドール
-2-カルボン酸メチル

0.5

L-アスコルビン酸

0.2

エチルアルコール

15.0

ヒドロキシエチルセルローズ

1.0

ラウリルアルコールポリオキシエ
チレン(6モル)付加体

3.0

精製水

78.8

計 100.0%

(4) 酸化剤溶液

過酸化水素水(30%)

25.0%

30

安定化剤

適量

精製水

75.0

計 100.0%

(4) 酸化剤溶液

過酸化水素水(30%)

15.0%

安定化剤

適量

精製水

85.0

計 100.0%

毛髪を前処理液(1)80 gr で10分間処理した
後水洗する。次に金属塩液(2)80 gr を塗布して
10分間静置後過剰の液を軽く拭きとる。その後、
前駆物質溶液(3):酸化剤溶液(4)を4:1の比率で
混和した液80 gr を毛髪全体に塗布した後15
分間静置することによって黒色の永久性染毛を得
る。

実施例 4

(1) 前処理液

毛髪を前処理液(1)80 gr で10分間処理した後、水洗する。次に金属塩液(2)80 gr を塗布し、10分間静置後過剰の液を軽く拭きとる。その後前駆物質溶液(3)：酸化剤溶液(4)を4：1の比率で混和した液80 gr を毛髪全体に塗布した後20分間静置することにより、黒褐色の永久性染毛を得る。

実施例 5

(1) 前処理液

亜硫酸水素モノエタノールアミン水溶液	20.0%	10
エチレンカーボネイト	15.0	
プロピレンカーボネイト	10.0	
エチルアルコール	10.0	15
ヒドロキシエチルセルローズ	1.0	
精製水	44.0	
計	100.0%	

(2) 金属塩溶液

硫酸第1鉄	5.0%	
L-アスコルビン酸	0.2	
オレイルアルコールエチレンオキシド(10モル)付加体	1.0	25
ポリオキシエチレン	0.2	
精製水	93.6	
計	100.0%	30

(3) 前駆物質溶液

ピロガロール	1.0%	
3・4-ジヒドロキシベンズアルデヒド	0.5	35
没食子酸エチル	0.5	
エチルアルコール	15.0	
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体	2.0	
オレイルアルコールエチレンオキシド(10モル)付加体	1.0	40
精製水	80.0	
計	100.0%	

(4) 酸化剤溶液

過酸化水素水(30%)	18.0%
安定化剤	適量
精製水	82.0
計	100.0%

毛髪を前処理液(1)80 gr で15分間処理した後、水洗する。次に金属塩液(2)80 gr を塗布し、10分間静置後、過剰の液を軽く拭きとる。その後、前駆物質溶液(3)：酸化剤溶液(4)を4：1の比率で混和した液80 gr を毛髪全体に塗布した後20分間静置することにより、黒色の永久性染毛を得る。

実施例 6

(1) 前処理液

亜硫酸水素アンモニウム溶液(70%)	15.0%
エチレンカーボネイト	10.0
γ -バネロラクトン	5.0
α -メチル- γ -ブチロラクトン	5.0
精製水	65.0
計	100.0

(2) 金属塩液

グリシン銅	1.0%
精製水	99.0
計	100.0

(3) 前駆物質溶液

ピロカテコール	1.0%
6-ヒドロキシドーパミン	0.5
2・4・5-トリヒドロキシトルエン	0.1
3・4-ジヒドロキシ安息香酸	0.1
アンモニア水(28%)	適量
精製水	98.3
計	100.0

(4) 酸化剤液

13

14

過酸化水素水 (30%)	18.0%
安定剤	適量
精製水	82.0
計	100.0

まず毛髪を前処理液(1)80 gr で10分間処理した後、水洗いする。

次に金属塩液(2)80 gr を毛髪に塗布して10分間静置後、過剰の液を軽く拭きとる。

その後、前駆物質溶液(3)：酸化剤液(4)を4：1の比率で混和した液80 gr を毛髪全体に塗布した後、15分間放置することによつて黒色の永久性染毛を得る。

実施例 7

(1) 前処理液

亜硫酸ナトリウム	1.5%
亜硫酸水素アンモニウム溶液 (70%)	10.0
プロピレンカーボネイト	5.0
δ -バレロラクトン	1.0
β -メチル- γ -ブチロラクトン	1.0
精製水	81.5
計	100.0

(2) 金属塩液

グリシン銅	1.0%
ヒドロキシエチルセルロース	1.0
精製水	98.0
計	100.0

(3) 前駆物質溶液

ピロカテコール	1.0%
1-(3・4-ジヒドロキシフェニル)-2-アミノエタノール	0.1
1-(3・4-ジヒドロキシフェニル)-2-(メチルアミノ)エタノール	0.1
没食子酸メチル	0.5
エチルアルコール	5.0

精製水	93.3%
計	100.0

(4) 酸化剤液

過酸化水素水 (30%)	18.0%
安定剤	適量
精製水	82.0
計	100.0

実施例6と同様の処理により、黒褐色の永久性染毛を得る。

実施例 8

(1) 前処理液

亜硫酸水素アンモニウム溶液 (70%)	15.0%
γ -ブチロラクトン	5.0
イソプロピルアルコール	5.0
尿素	2.0
ベタイン系両性界面活性剤 (30%)	1.0
精製水	72.0
計	100.0

(2) 金属塩液

硫酸第1鉄	4.0%
オレイルアルコール・エチレンオキシド (20モル) 付加体	1.0
精製水	95.0
計	100.0

(3) 前駆物質溶液

没食子酸プロピル	0.5%
没食子酸イソプロピル	0.5
ブルプロガリン	0.1
1・2-ジヒドロキシナフタレン	0.05
精製水	88.85
計	100.0

(4) 酸化剤液

15

16

過酸化水素水(30%)	15.0%	*	ピロカテコール	1.0%
安定剤	適量		6-ヒドロキシドーパミン	0.5
精製水	85.0		2,4,5-トリヒドロキシトルエン	0.1
計	100.0	5	3,4-ジヒドロキシ安息香酸	0.1
実施例6と同様の処理により、黒褐色の永久性染毛を得る。			2,3-ジヒドロキシ安息香酸	0.1
実施例 9			アンモニア水(28%)	適量
(1) 前処理液		10	精製水	98.2
亜硫酸水素アンモニウム溶液(70%)	15.0%		計	100.0
エチレンカーボネイト	10.0	(4) 酸化剤液		
γ -バレロラクトン	5.0	15	過酸化水素水(30%)	18.0%
α -メチル- γ -ブチロラクトン	5.0		安定剤	適量
精製水	65.0		精製水	82.0
計	100.0		計	100.0
(2) 金属塩液			まず毛髪を前処理液(1)80grで10分間処理した後、水洗いする。	
グリシン銅	1.0%		次に金属塩液(2)80grを毛髪に塗布して10分間静置後、過剰の液を軽く拭きとる。	
精製水	99.0		その後、前駆物質溶液(3):酸化剤液(4)を4:1の比率で混和した液80grを毛髪全体に塗布した後、15分間放置することによつて黒色の永久性染毛を得る。	
計	100.0			
(3) 前駆物質溶液				

表 1

No.	前処理	金属塩溶液処理		前 駆 物 質 溶 液 処 理		染 着 性	
		鉄	銅	過酸化水素	前 駆 物 質	染着濃度 [※]	色 調
1	—	—	—	2.5%	ピロカテコール、0.2モル(液)、アンモニアアルカリ性	×	淡黄色
2	—	○	—	1.0%	ピロカテコール、0.1モル(液)	×	淡褐色
3	—	—	○	1.0%	ピロカテコール、0.1モル(液)	△	〃
4	○	—	○	—	ピロカテコール、0.1モル(液)	×	青紫色
5	○	○	—	1.0%	ピロカテコール、0.1モル(液)	◎	黒 色
6	○	—	○	1.0%	ピロカテコール、0.1モル(液)	◎	黒 色
7	○	○	—	1.0%	L-ドーパミン、0.1モル(液)	◎	灰黒色
8	○	○	—	1.0%	DL-ドーパ、0.1モル(液)	◎	灰黒色

No.	前処理	金属塩溶液処理		前 駆 物 質 溶 液 処 理		染 着 性	
		鉄	銅	過酸化水素	前 駆 物 質	染着濃度※	色 調
9	○	○	—	1.0%	5・6-ジヒドロキシインドール-2-カルボン酸メチル、0.1モル(液)	◎	灰褐色
10	○	○	—	1.0%	カフェイン酸、0.1モル(液)	◎	黒 色
11	○	○	—	1.0%	ピロガロール、0.1モル(液)	◎	黒 色
12	○	—	○	1.0%	ピロガロール、0.1モル(液)	◎	黒茶色
13	○	○	—	1.0%	3・4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、0.1モル(液)	◎	黒 色
14	○	○	—	1.0%	ホモカテコール、0.1モル(液)	◎	黒 色
15	○	○	—	1.0%	p tert、-ブチルカテコール、0.1モル(液)	◎	黒 色
16	○	○	—	1.0%	没食子酸、0.1モル(液)	◎	黒紫色
17	○	○	—	1.0%	没食子酸エチル、0.1モル(液)	◎	黒 色
18	○	○	—	1.0%	2・3-ジヒドロキシナフタレン	◎	黒 色
19	○	—	○	1.0%	5-ヒドロキシインドール、0.1モル(液)	◎	黒褐色
20	○	○	—	1.0%	レゾルシン、0.1モル(液)	×	淡褐色
21	○	—	○	1.0%	レゾルシン、0.1モル(液)	×	淡褐色
22	○	○	—	1.0%	グアニリン、0.1モル(液)	×	淡褐色
23	未染色毛髪(コントロール)					—	白 色

(○は前処理、金属塩溶液処理されていることを示す。)

※染着濃度

×殆んど染着されていない。

△やや染着されている。

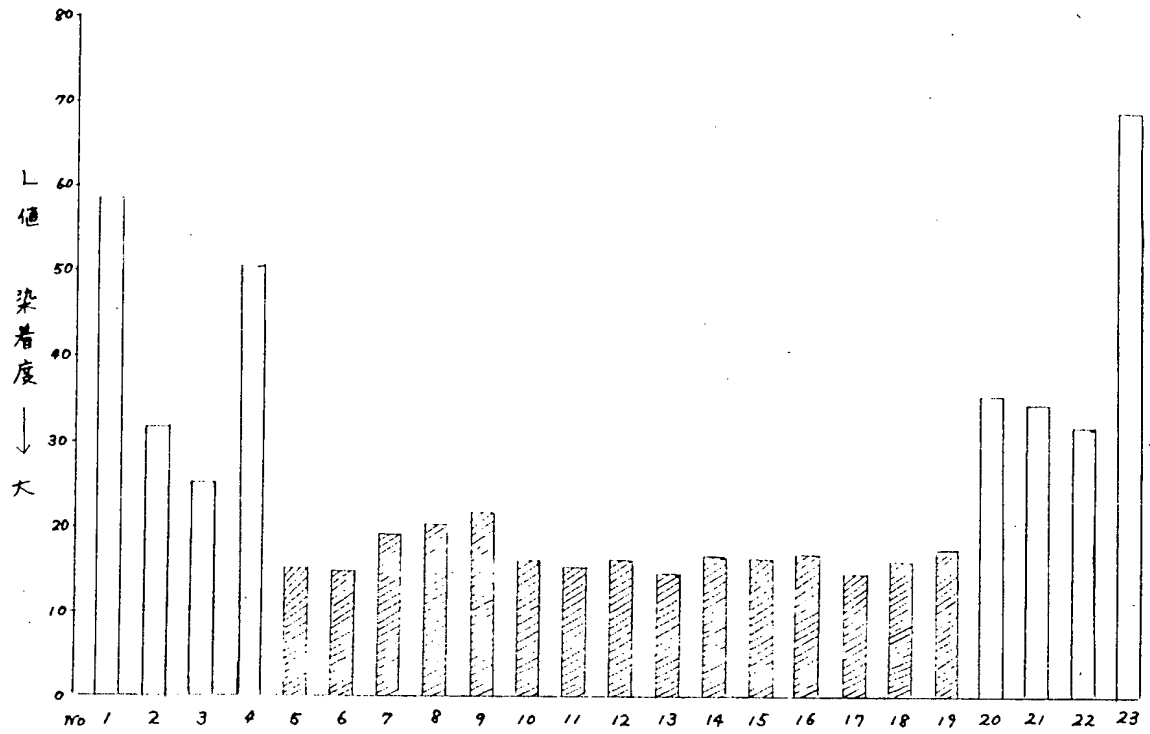
◎濃く染着されている。

図面の簡単な説明

第1図は染色毛の明るさ(L値)を示し、横軸に表-1のサンプルNoを、縦軸にL値を示した。L値の小さい程、染色度が大きい。図中、斜線のものは本発明の例となるサンプルを示し、斜線のないものは、未染色白毛および本発明外の例となるサンプルである。第2図は、a、b平面における色相及び彩度($C = (a^2 + b^2)^{1/2}$)を示し、

本発明の例となるサンプル(No 5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18および19)(図中黒丸)は殆んど原点に集中し、彩度が低く灰色～黒色系に近い事が解る。未染色白毛および本発明外の例となるサンプル(図中白丸)は彩度が高く、第1図のL値も大きい。

第1図



第 2 図

